

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Введение. | 4 |
| 1. Технология полиэтилена низкой плотности. | 6 |
| 1.1. Химические и физические характеристики. | 6 |
| 1.2. Технологическая схема реакторного блока. | 7 |
| 2. Технология приготовлений композиций на основе полиэтилена. | 10 |
| 2.1. Технологическая схема приготовления композиций, варианты конструкций узла смешения. | 10 |
| 2.2. Лабораторные исследования свойств композиций на основе полиэтилена. | 15 |
| 2.3. Физико-химические основы технологии приготовления композиций на основе полиэтилена. | 19 |
| 2.3.1. Виды добавок для получения композиций. | 27 |
| 3. Технологические режимы работы узла смешения, выбор оптимального режима работы и рецептуры композиций. | 30 |
| 3.1. Исследование температурных режимов. | 30 |
| 3.2. Обсуждение. | 37 |
| Заключение. | 38 |
| Список использованной литературы. | 39 |

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа состоит из 39 с., 11 табл., 6 рис., 18 литературных источников.

Объекты разработки – температуры смешивания полимерной массы с добавками с целью улучшения гомогенности массы, для получения концентрата кабельных композиций.

Цель работы – исследование режимов получения композиций на основе полиэтилена.

Полученные результаты - проведенный процесс моделирования, с целью подбора оптимальной температуры смешения установил оптимальный диапазон смешения.

Проведенный подбор оптимальной температуры смешения на смесителе пластмасс, также показал наилучшее распределение добавок и технического углерода.

ВВЕДЕНИЕ

Из всех существующих сейчас полимеров полиэтилен - наиболее используемый материал. Если говорить об определенных цифрах, то в общем количестве выпускаемых в мире полимеров на долю полиэтилена приходится 31,5%. Востребованность полиэтилена объясняется его универсальностью и простотой методы производства вещей. За десятилетия применения полиэтилена в промышленных целях выработаны методы выпуска сотен марок добавок и пигментов для придания продукции из него всевозможных потребительских качеств. Для того, чтобы получить товары бытового назначения, игрушки, канцтовары, используют литье под давлением. [1]. В быту применяемые полимеры, пленочный материал и пленочные материалы пластмассы после их использования должны достаточно быстро деградировать под воздействием окружающей среды: [2,3] химических (кислород воздуха, вода), физических (солнечный свет, тепло) и биологических (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые) факторов. Эти факторы действуют синергически и, в конечном счете приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе. В строгом понимании термин «биodeградация полимера» означает ухудшение физических и химических свойств, снижение молекулярной массы полимера вплоть до образования CO_2 , H_2O , CH_4 и других низкомолекулярных продуктов под влиянием микроорганизмов в аэробных и анаэробных условиях [4,5]. Для улучшения стойкости полиэтилена добавляют определённые виды добавок.

С 2009 по 2013гг продажи полиэтилена в странах СНГ выросли почти на 48%: с 1,8 до 2,6 млн т. Ежегодно показатель демонстрировал рост на 5-17%. Максимальный прирост продаж относительно предыдущих лет наблюдался в 2010г, минимальный – в 2012г. В рассматриваемые годы наибольший объем продаж полиэтилена среди стран региона приходился на Россию, доля которой в совокупных продажах колебалась от 72% в 2009г до

73% в 2010г. Второе место занимала Украина: на ее долю в 2009-2013 гг приходилось 15-12% общего объема рынка. Другими крупными потребителями данной продукции были Беларусь и Казахстан. В 2013г в Казахстане было продано 5,3% всего полиэтилена в странах СНГ, а в Беларуси – 4,8%. [6]

Кабельный рынок в России композиций представлен, главным образом, РЕХ-А, РЕХ-В и несшиваемым ПЭ. За 2012г. объемы потребления РЕХ-В выросли на 73%, РЕХ-А – на 56%, несшиваемого ПЭ – на 20%. Основными производителями оставались «Казаньоргсинтез» (41%), «Томскнефтехим» (33%) и «Уфаоргсинтез» (26%). Снижение объемов выпуска ПЭ на «ТНХ» с 7 тыс.т в 2010 до 5,7 тыс.т в 2012г. было вызвано низкой технологичностью выпускаемой кабельной композиции. Так, при переработке кабельной марки 153-10К производительность экструзионной линии снижалась на 10-15% относительно производительности на импортном сырье [7]. С маркой 153-10К подобное снижение достигало 20-30%. При экструдировании появлялись шероховатости на поверхности изделия – так называемый эффект «акульей шкуры». Благодаря замене системы стабилизации и использованию процессинговой добавки эти проблемы предприятию удалось решить. Но и есть другие проблемы, как неравномерное распределение добавок и пробой в кабельной оболочке при испытании на электрическую прочность. Эти вопросы требуют детального лабораторного исследования и модификации рецептур для пленочных и кабельных композиций.

1. Технология полиэтилена низкой плотности

1.1. Химические и физические характеристики

Полиэтилен высокого давления (расшифровка ПВД или ПЭВД – аббревиатуры) - это термопластичный полимер, получаемый методом полимеризации углеводородного соединения «этилен» (этен) под действием высоких температур (до 180°), давления до 3000 атмосфер и с участием кислорода. Полиэтилен высокого давления является легким, прочным, эластичным материалом, применяемым во многих областях деятельности современного человека. Также может называться как полиэтилен низкой плотности (ПНП или ПЭНП), так как имеет сравнительно слабые внутримолекулярные связи и, следовательно, более низкую плотность, чем полимеры других видов. Также для его обозначения применяется сокращение LDPE - английский эквивалент ПЭНП.

Полиэтилен высокого давления (ПВД) изготавливается в виде гранул. Имеет плотность 900-930 кг/м³, температуру плавления 100-115 °С и температуру хрупкости до -120° С, а также малое водопоглощение (около 0,02% за месяц) и высокую пластичность. Эти физико-химические характеристики полиэтилен высокого давления как вещества объясняют следующие свойства изготовленных из него предметов и материалов:

- Мягкость и гибкость изделий из полиэтилена низкой плотности,
- Возможность создания из гранул полиэтилен высокого давления особенно гладких и блестящих поверхностей,
- Устойчивость предметов из полиэтилен высокого давления к механическим разрушениям путем разрыва и удара, а также к деформациям растяжения и сжатия,
- Высокую прочность полиэтилен высокого давления при воздействии низких температур,
- Влаго- и воздухонепроницаемость Полиэтилен низкой плотности – изделий,

- Устойчивость полиэтилен высокого давления к воздействию света, в частности к солнечному излучению.

Использование полиэтилена высокого давления (ПВД) абсолютно безопасно как для человека, так и для состояния окружающей среды, так как он не выделяет никаких токсичных веществ. Именно поэтому полиэтилен высокого давления может использоваться даже для контакта с продуктами питания и при изготовлении детских товаров. [9]

1.2. Технологическая схема реакторного блока

Производства полиэтилена высокого давления состоят из установок синтеза и установок конфекционирования и дополнительной обработки. Этилен с установки газоразделения или хранилища подается под давлением 1-2 МПа и при температуре 10-40°C в ресивер 1, где в него вводится возвратный этилен низкого давления и кислород (при использовании его в качестве инициатора). Смесь сжимается компрессором промежуточного давления 2 до 25-30 МПа. Соединяется с потоком возвратного этилена промежуточного давления, сжимается компрессором реакционного давления 3 до 150-250 МПа и направляется в реактор 4. Пероксидные инициаторы в случае использования их в процессе полимеризации вводятся с помощью насоса 9 в реакционную смесь непосредственно перед реактором 4. В реакторе 4 происходит полимеризация этилена при температуре 200-320°C. На данной схеме приведен реактор 4 трубчатого типа, однако могут использоваться и автоклавные реакторы. Образовавшийся в реакторе 4 расплавленный полиэтилен вместе с непрореагировавшим этиленом (конверсия этилена в полимер 30%) непрерывно выводятся из реактора 4 через дросселирующий клапан и поступает в отделитель промежуточного давления, где поддерживается давление 25-30 МПа и температура 220-270°C. При этих условиях происходит разделение полиэтилена и непрореагировавшего этилена. Расплавленный полиэтилен из нижней части отделителя 5 вместе с растворенным этиленом через дросселирующий клапан

поступает в отделитель 10 низкого давления. Этилен (возвратный газ промежуточного давления) из отделителя 10 проходит систему охлаждения и очистки (холодильники 6, циклоны 7), где происходит ступенчатое охлаждение до 30 – 40°C и выделение низкомолекулярного полиэтилена, и затем подается на всасывание компрессора 3 реакционного давления. В отделителе 10 низкого давления при давлении 0,1-0,5 МПа и температуре 200-250°C из полиэтилена выделяется растворенный и унесенный механически этилен (возвратный газ низкого давления), который через систему охлаждения и очистки (холодильник 12, циклон 13) поступает в ресивер 14. Из ресивера 14 сжатый бустерным компрессором возвратный газ низкого давления (с добавленным в него при необходимости модификатором) направляется на смешение со свежим этиленом.

Расплавленный полиэтилен из отделителя 5 низкого давления поступает в экструдер 11, а из него в виде гранул пневмо- или гидротранспортом направляется на конфекционирование и дополнительную обработку.

2. Технология приготовлений композиций на основе полиэтилена

2.1. Технологическая схема приготовления композиций, варианты конструкций узла смешения.

Экструзия - процесс и метод получения изделий из полимерных материалов путём продавливания горячего расплава материала через фильеру в экструдере. Это основной способ получения гранулята на основе полиэтилена низкой плотности. Экструзия представляет собой непрерывный технологический процесс, заключающийся в продавливании материала, обладающего высокой вязкостью в жидком состоянии, через формующий инструмент фильеру, с целью получения изделия виде гранул нужной формы. Экструдер - оборудование (машина) для формования полимерного материала, путем придания им формы, при помощи шнеков (экструзии) через профилирующий инструмент (фильеру). Одно из основных назначений процесса экструзии довести полиэтилен (концентрат или композицию) до товарного вида для реализации или дальнейшей переработки в виде гранул.

Экструдер представляет собой двухшнековый пресс для производства композиций полиэтилена. Базовые марки и необходимые добавки в виде концентрата непрерывно подаются в загрузочное устройство экструдера.

Перечень узлов двухшнекового экструдера представлен на рисунке 2.1. Экструдер смонтирован по принципу унифицированных узлов, все узлы можно отделять друг от друга для технического обслуживания и ремонта. Основными узлами экструдера являются:

- электродвигатель главного привода, установленный на неподвижной станине;
- блок редукторов с маслостанцией и маслобаком;
- входная часть;
- технологическая часть (цилиндр, шнеки);
- приводная часть режущих ножей;
- электрощиты управления работой экструдера.

Отдельные узлы экструдера установлены на передвижных тележках. Разделение друг от друга и передвижение частей в горизонтальном направлении осуществляется по двум направляющим рельсам, один из которых имеет треугольную форму для точной фиксации частей экструдера. Аппаратурно-технологическая схема установки получения композиций полиэтилена представлена на рисунке 2.2.

Стабилизированные композиции получают на экструдере А1. Принцип действия всех экструзионных линий одинаковый. Гранулят полиэтилена базовой марки подается в расходный бункер А2 узла производства композиций системами пневмотранспорта из отделения подготовки полиэтилена.

Концентрат полиэтилена соответствующей рецептуры подается из корпуса производства концентратов в расходный бункер А3 пневмотранспортом.

Гранулят базовой марки и концентрата из бункеров А2, А3 подается в загрузочную воронку экструдера А1 ленточными дозаторами А4, А5. Ленточные дозаторы работающие сблокированы и работают синхронно. Верхний уровень в воронках сигнализируется прибором LSA при этом срабатывает блокировка по остановке дозаторов.

Из загрузочной воронки экструдера смесь гранулята базовой марки и концентрата самотёком поступают в загрузочную воронку экструдера и шнеком подается в загрузочную секцию экструдера. Вращение шнеков производится от электродвигателя с изменением числа оборотов от 17 до 250 об/мин⁻¹

В экструдере полиэтилен и концентраты под воздействием механической энергии сжатия вращающихся шнеков и электрообогрева стенок цилиндра перемешиваются и расплавляются. В цилиндре экструдера А1 гранулят последовательно сжимается, подается на месильные кулачки, где за счет интенсивного сдвигового усилия пластифицируется, частично

расплавляется, гомогенизируется, при этом добавка равномерно распределяется в массе.

Далее расплав последовательно проходит еще две зоны с месильными кулачками, чередующимися с зонами покоя, и с температурой 170-240⁰С, в зависимости от материала, фильтруется через сменные сита и продавливается через фильеру.

Выходящие из фильеры стренги попадают в камеру подводного гранулирования А6, где режутся вращающимися ножами на гранулы размером 2-5 мм в любом направлении. Полученные гранулы уносятся грануляционной водой из камеры гранулирования. Вода в камеру гранулирования подается из емкости А16 насосом А18. Емкость для воды имеет регулятор уровня LICSA для поддержания определенного уровня. Температура грануляционной воды поддерживается в диапазоне (45 - 90)⁰С, в зависимости от марки выпускаемой композиции, регулятором ТПС подачи оборотной воды в теплообменник А17. Количество подаваемой в камеру гранулирования воды регулируется FIC, который подает сигнал на трехходовой регулирующий клапан на линии циркуляции грануляционной воды.

Проходя через теплообменник А17 перед подачей в грануляционную камеру вода охлаждается до заданной температуры оборотной водой.

Полученные гранулы охлаждаются и транспортируются водой в водоотделитель А7, где отделяется основное количество воды, которая сливается в емкость А16, а оставшаяся вода с гранулятом проходит через классификатор А8, в котором крупные частицы полимера отделяются на сетчатом барабане. Далее гранулят с водой поступает в центрифугу А9 для отделения воды и осушки, затем в сепаратор А10. После циклона гранулы самотеком поступают в металлодетектор А11, который при наличии металлических включений, часть гранулята вместе с металлом автоматически переводом клапана отделяет от основного потока гранулята.

В установку пневмотранспорта входят воздухоувка A13, кожухотрубный теплообменник A14 для охлаждения воздуха после воздухоувки, секторный питатель A12, фильтр A15 для очистки воздуха пневмотранспорта. Забивка фильтров сигнализируется прибором PDIA. Регулирование температуры воздуха пневмотранспорта осуществляется регулятором TICA. Установка пневмотранспорта управляется по месту и дистанционно с ДПУ.

2.2. Лабораторные исследования свойств композиций на основе полиэтилена.

При разработке рецептур для композиции нужно учитывать условия, в котором они будут применяться. Соответственно при подборе добавок каждая композиция должна испытываться специальными методиками. Эти методики в какой-то степени уникальны, так как композиция на основе полиэтилена представляет собой уникальный материал. Рассмотрим основные показатели кабельной композиции на основе полиэтилена и способы аналитического контроля.

- Метод определения показателя текучести расплава термопластов по ГОСТ 11645-73 (гравиметрический метод) [8].

- Метод определение гранулометрического состава, количества включений, массовой доли серых и окисленных гранул, слипшихся, полимерных лент (гравиметрический метод).

- Определение массовой доли летучих веществ по ГОСТ 26359-84 (гравиметрический метод) [9]. Сущность метода основана на определении потери в массе испытуемого материала после сушки.

- Определение экстрагируемых веществ диэтиловым эфиром по ГОСТ 26393-84 (метод экстракции) [10]. Сущность метода заключается в экстрагировании из полиэтилена масел и низкомолекулярных веществ диэтиловым эфиром в экстракторе Сокслета и последующем гравиметрическом определении экстрагируемых веществ.

- Определение массовой доли стабилизатора ирганокс 1010 (УФ-спектрометрический метод).

- Определение массовой доли технического углерода ГОСТ 26311-84 (гравиметрический метод) [11].

2.3. Физико-химические основы технологии приготовления композиций на основе полиэтилена.

Полимерный материал редко используется в чистом виде по тем же самым причинам, по которым чистые металлы редко используются по сравнению со сплавами. Вместо использования полимерного материала в чистом виде, проводятся различные модификации их состава для улучшения свойств полимерных материалов. Поскольку термореактивные полимеры не могут размягчаться и принимать нужную форму, она должна быть придана материалу до проведения сшивания, и это налагает серьезные ограничения на технологию изготовления изделия. Существуют другие технологические методы изготовления полимерных изделий, такие, как смешивание, сополимеризация и получение композитов.

Смешивание - это процесс, наиболее часто используемый для изготовления термопластичных полимеров. Он представляет собой смешивание двух или большего числа полимеров перед тем, как придать полимерному изделию заданную форму. Свойства смешанного полимерного материала обычно находятся где-то посередине между свойствами составляющих его компонентов. Так как смешиваемые полимеры должны обладать способностью к смешиванию (то есть, свободно совмещаться друг с другом), их химические составы должны быть схожими. Это налагает ряд ограничений на изменение свойств, которое можно было бы получить путем проведения процесса смешивания.

Композиции выпускаются двух видов, композиции полиэтилена для кабельной промышленности эти марки 153-10K, 153-01K, 153-2K и композиции полиэтилена пленочных марок 153BEF, 153BZ, 153B, 158BEF, 158BZ, 158B.

Композиция полиэтилена низкой плотности для кабельной промышленности по рецептуре 153-10К ГОСТ 16336-2013 [12]

Полиэтилен 153-10К выпускается по ГОСТ 16336-2013 "Композиции полиэтилена для кабельной промышленности. Технические условия".

Рекомендуемое назначение (применение): для оболочек и защитных покровов кабелей.

Соответствует требованиям, приведенным в таблице 1

Таблица 1

| № п/п | Наименование показателя | Норма для марки 153-10К | |
|----------|--|-------------------------|----------------|
| | | высший сорт | первый сорт |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1. | Плотность, г/см ² | Не нормируется | |
| 2. | Показатель текучести расплава, г/10 мин | (0,21-0,39) | |
| 3. | Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более | ± 8 | ± 12 |
| 4. | Количество включений, шт. | Не нормируется | |
| 5. | Массовая доля летучих веществ, %, не более | 0,07 | 0,10 |
| 6. | Предел текучести при растяжении, МПа, не менее | 9,8 | |
| 7. | Прочность при разрыве, МПа, не менее | 13,7 | |
| 8. | Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 600 | |
| 9. | Массовая доля экстрагируемых веществ, %, не более | 0,5 | 0,6 |
| 10. | Стойкость к фотоокислительному старению, ч., не менее | 500 | |
| 11. | Стойкость к термоокислительному старению, ч., не менее | 8 | |
| 12. | Стойкость к растрескиванию, ч., не менее | 1000 | |
| 13. | Массовая доля золы, %, не более | Не нормируется | |

Композиция полиэтилена низкой плотности (высокого давления) марка 153-10К выпускается в виде гранул с одинаковой геометрической формой в пределах одной партии, размер их в любом направлении должен быть 2-5 мм. Допускаются гранулы размером свыше 5 до 8 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,25 %, гранулы размером менее 2 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,5 %.

Металлические включения и гранулы другого цвета не допускаются.

Требования, предъявляемые к композиции, приведены в таблице 2

Таблица 2

| Наименование показателя | Норма для композиции |
|--|----------------------|
| 1 Массовая доля полиэтилена 15303-003, высший сорт, ГОСТ 16337-77 [13], % | 92 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 153-10К, Разовый регламент 410-05-2012 [14], % | 8 |

Композиция полиэтилена низкой плотности для кабельной промышленности по рецептуре 153-01К ГОСТ 16336-2013

Полиэтилен 153-01К выпускается по ГОСТ 16336-2013 "Композиции полиэтилена для кабельной промышленности. Технические условия".

Рекомендуемое назначение (применение): для неокрашенной изоляции проводов и кабелей.

Соответствует требованиям, приведенным в таблице 3

Таблица 3

| № п/п | Наименование показателя | Норма для марки 153-01К | |
|-------|--|--|-------------|
| | | высший сорт | первый сорт |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Плотность, г/см ³ | (0,919-0,922) | |
| 2 | Показатель текучести, г/10мин | (0,21-0,39) | |
| 3 | Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более | ± 8 | ± 12 |
| 4 | Количество включений, шт., не более | 3 | 15 |
| 5 | Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее | 9,8 | |
| 6 | Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²), не менее | 13,7 | |
| 7 | Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 600 | |
| 8 | Стойкость к растрескиванию, ч., не менее | 1000 | |
| 9 | Массовая доля экстрагируемых веществ, %. | 0,5 | 0,6 |
| 10 | Стойкость к термоокислительному старению, ч., не менее | 8 | |
| 11 | Тангенс угла диэлектрических потерь, не более, при частоте 1 МГц при 500 МГц | $3 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-4}$ | |

| № п/п | Наименование показателя | Норма для марки 153-01К | |
|----------|--|-------------------------|----------------|
| | | высший сорт | первый сорт |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 12 | Диэлектрическая проницаемость, не более при частоте 1 МГц при 500 МГц | 2,3 2,3 | |
| 13 | Электрическая прочность (при толщине образца 1 мм) при переменном напряжении частоты 50Гц, кВ/мм, не менее | 40 | |
| 14 | Металлические включения, шт | Не допускаются | |
| 15 | Массовая доля гранул другого цвета, % | Не допускаются | |

Композиции полиэтилена 153-02К, ГОСТ 16336-2013 для кабельной композиции

Композиция полиэтилена 153-02К предназначена для окрашиваемой и не окрашенной изоляции проводов кабелей.

Соответствует требованиям, приведенным в таблице 4

Таблица 4

| № п/п | Наименование показателя | Норма для марки 153-02К | |
|----------|---|-------------------------|----------------|
| | | высший сорт | первый сорт |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | Плотность, г/см ³ | (0,9185 - 0,9220) | |
| 2 | Показатель текучести, г/10мин | (0,21-0,39) | |
| 3 | Разброс показателя текучести расплава в пределах партии, %, не более | ± 8 | ± 12 |
| 4 | Количество включений, шт., не более | 3 | 15 |
| 5 | Предел текучести при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее | 9,8 | |
| 6 | Прочность при разрыве, МПа (кгс/см ²), не менее | 13,7 | |
| 7 | Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 600 | |
| 8 | Стойкость к растрескиванию, ч., не менее | 1000 | |

| № п/п | Наименование показателя | Норма для марки 153-02К | |
|----------|---|--|----------------|
| | | высший сорт | первый сорт |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 9 | Массовая доля экстрагируемых веществ, %. | 0,5 | 0,6 |
| 10 | Стойкость к термоокислительному старению, ч., не менее | 8 | |
| 11 | Тангенс угла диэлектрических потерь, не более, при частоте 1 МГц при 500 МГц | $3 \cdot 10^{-4}$ $4 \cdot 10^{-4}$ | |
| 12 | Диэлектрическая проницаемость, не более при частоте 1 МГц при 500 МГц | 2,3 2,3 | |
| 13 | Электрическая прочность (при толщине образца 1 мм) при переменном напряжении частоты 50 Гц, кВ/мм, не менее | 40 | |
| 14 | Металлические включения, шт | Не допускаются | |
| 15 | Массовая доля гранул другого цвета, % | Не допускаются | |

Требования, предъявляемые к композиции, приведены в таблице 5

Таблица 5

| Наименование показателя | Норма для композиции |
|--|----------------------|
| 1 Массовая доля полиэтилена 15303-003, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90,0 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 153-02К, Разовый регламент 410-07-2014 [16], % | 10,0 |

Композиция выпускаются в виде гранул одинаковой геометрической формы, размер которых в любом направлении в пределах одной партии должен быть от 2 до 5 мм. Допускается наличие гранул размером менее 2 мм,

массовая доля которых не должна превышать 0,5 %, и гранулы размером свыше 5 до 8 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,25 %.

Термостабилизированная композиция выпускаются естественного цвета с оттенком, зависящим от цвета применяемого стабилизатора.

Металлические включения и гранулы другого цвета не допускаются.

Насыпная плотность от 0,5 до 0,6 г/см³; плотность от 0,919 до 0,922 г/см³;

Композиция полиэтилена 153-02К термопластична, температура плавления (106 - 110) °С, температура хрупкости минус 120 °С. Имеет низкую паро- и газопроницаемость. Водопоглощение за 30 суток 0,020 %. Обладает высокой химической стойкостью, устойчив к действию концентрированных кислот и щелочей, растворов солей, различных масел и растворителей. В растворах сильных окислителей набухает. При температуре выше 60 °С растворяется в ароматических растворителях и их галогенопроизводных.

При воздействии открытого пламени полиэтилен загорается без взрыва и горит коптящим пламенем с образованием расплава и выделением газообразных продуктов.

Композиции полиэтилена пленочных марок 153BEF, 153BZ, 153B, 158BEF, 158BZ, 158B по ТУ 2211-104-70353562-2014

Полиэтилен 153BEF, 153BZ, 153B, 158BEF, 158 BZ, 158B выпускаются по ТУ 2211-104-70353562-2014 и применяются для изготовления пленок и пленочных изделий.

Требования, предъявляемые к композициям, приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

| Наименование показателя | Норма для композиции |
|--|----------------------|
| 153BEF | |
| 1 Массовая доля полиэтилена 15303-003 пленочный, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 153 BEF | |

| Наименование показателя | Норма для композиции |
|--|----------------------|
| (регламент 410-01-2015), % | 10 |
| 153BZ | |
| Массовая доля полиэтилена 15303-003 пленочный, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 153 BZ (регламент 410-01-2015), % | 10 |
| 153 B | |
| 1 Массовая доля полиэтилена 15303-003 пленочный, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 153 B (регламент 410-01-2015), % | 10 |
| 158BEF | |
| 1 Массовая доля полиэтилена 15803-020 пленочный, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 158 BEF (регламент 410-01-2015), % | 10 |
| 158BZ | |
| 1 Массовая доля полиэтилена 15803-020 пленочный, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 158 BZ (регламент 410-01-2015), % | 10 |
| 158B | |
| 1 Массовая доля полиэтилена 15803-020 пленочный, высший сорт, ГОСТ 16337-77, % | 90 |
| 2 Массовая доля концентрата для полиэтилена 158 B (регламент 410-01-2015), % | 10 |

Композиции выпускаются в виде гранул одинаковой геометрической формы в пределах одной партии, размер которых в любом направлении должен быть от 2 до 5 мм. Допускается наличие гранул размером свыше 5 до 8 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,25 %, и гранулы

размером свыше 1 до 2 мм, массовая доля которых не должна превышать 0,25 %, гранулы другого цвета не допускаются.

Назначение композиций полиэтилена и их свойства приведены в таблице 7

Т а б л и ц а 7

| Марка продукта | Свойства композиции полиэтилена | Рекомендуемая область применения |
|----------------|---|---|
| 153B | Стойкость к термоокислительному старению Термостабильность расплава | Пленки марок Т, СТ, Н по ГОСТ 10354 |
| 153BZ | Стойкость к термоокислительному старению Термостабильность расплава Повышенная технологичность и производительность | Пленки марок Т, СТ, Н по ГОСТ 10354 |
| 153BEF | Стойкость к термоокислительному старению Термостабильность расплава Пониженный коэффициент трения Свойства, препятствующие слипанию слоёв плёнки | Пленки марок Т, СТ, Н по ГОСТ 10354 |
| 158B | Стойкость к термоокислительному старению Термостабильность расплава | Пленки марок СТ, Н по ГОСТ 10354 |
| 158BZ | Стойкость к термоокислительному старению Термостабильность расплава Повышенная технологичность и производительность | Пленки марок СТ, Н по ГОСТ 10354 |
| 158BEF | Стойкость к термоокислительному старению Термостабильность расплава Пониженный коэффициент трения Свойства, препятствующие слипанию слоёв плёнки | Пленки марок СТ, Н по ГОСТ 10354 |

Композиции в зависимости от рецептуры стабилизации содержат:

В – рецептура содержит стабилизатор;

BZ – рецептура содержит стабилизатор и процессинговую добавку;

BEF – рецептура содержит стабилизатор, скользящую и анти-блокирующую добавку.

Показатели качества композиций полиэтилена приведены в таблице 8.

Т а б л и ц а 8

| Наименование показателя | Норма для марок | |
|--|-----------------|--------------|
| | 153B | 158B |
| | 153BZ | 158BZ |
| | 153BEF | 158BEF |
| 1 Показатель текучести расплава (номинальное значение) с допуском, %, грамм за 10 мин. | $0,3 \pm 30$ | $2,0 \pm 25$ |
| 2 Разброс показателей текучести расплава в пределах партии, %, не более | ± 6 | ± 6 |
| 3 Количество включений, шт., не более | 2 | 2 |
| 4 Предел текучести при растяжении, МПа, не менее | 9,8 | 9,3 |
| 5 Прочность при разрыве, МПа, не менее | 12,5 | 10,2 |
| 6 Относительное удлинение при разрыве, %, не менее | 600 | 600 |
| 7 Стойкость к термоокислительному старению, ч, не менее | 6 | 6 |
| 8 Технологическая проба на внешний вид пленки | B | B |

Показатели качества композиций полиэтилена пленочных марок и пленок из них приведены в таблице 9

Т а б л и ц а 9

| Наименование показателя | Норма для марок | |
|-------------------------|-----------------|-------|
| | 153B | 158B |
| | 153BZ | 158BZ |

| | 153BEF | 158BEF |
|--|-----------|-----------|
| 1 Температура плавления полиэтилена, °C | 103-110 | 103-110 |
| Показатели качества полиэтиленовой пленки | | |
| 1 Прочность при растяжении (при толщине пленки св. 0,03 мм до 0,1 мм включительно), МПа, не менее | | |
| в продольном направлении | 14,7 | 14,7 |
| в поперечном направлении | 13,7 | 13,7 |
| 2 Относительное удлинение при разрыве (при толщине пленки св. 0,03 мм до 0,1 мм включительно), %, не менее | | |
| в продольном направлении | 300 | 300 |
| в поперечном направлении | 400 | 400 |
| 3 Коэффициент интегрального светопропускания (для пленок толщиной 0,02-0,1 мм), %, не менее | 89 | 90 |
| для рецептуры BEF | 87 | 88 |
| 4 Статический коэффициент трения (при толщине пленки св. 0,03 мм до 0,1 мм включительно) * | 0,1 - 0,5 | 0,1 - 0,5 |
| * Показатель 4 определяют только для рецептуры BEF | | |

Данные композиции выпускаются на ООО «Томскнефтехим». При их выпуске необходимо строго соблюдать рецептуры, учитывать качество сырьевого полиэтилена и технические условия. Соответственно, требуется изучение режимов приготовления композиций на экструдере и выбор оптимального режима нагрева и режима тарировки на весах.

2.3.1. Виды добавок для получения композиций

Композиции полиэтилена для кабельной промышленности и композиции полиэтилена пленочных марок обеспечивают достойное достижение показателей за счет определенных видов добавок.

- Irganox MD 1024(2,3-бис [[3- [3, 5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил] пропионил]] пропиогидразин), Irganox 1010 - Аналог Evernox 10. Белый или слегка желтоватый кристаллический порошок. Не имеет запаха. Композиция с добавлением Irganox MD 1024 наиболее широко применяется как металлический дезактиватор для телекоммуникационных проводов и кабелей. Добавление Irganox 1010 (Evernox 10) обеспечивает устойчивость производства и стабилизацию обработки композиции. Данные указывают на очень низкую токсичность при оральном приеме, или вдыхание. Irganox MD 1024 не является ни тератогенным, ни эмбриотоксическим веществом. Не влияет на репродуктивные органы, даже при относительно высоких уровнях воздействия. Кроме того, его соединения не являются мутагенными или кластогенными.

- Dynamar FX 5920A- Белый крупнодисперсный порошок(гранулированный), от белого до кремового цвета, не имеет запаха. Dynamar FX-5920A в композиции снижает кажущуюся вязкость расплава полимера, увеличивает его текучесть через выход экструдера и делает возможным использовать высоковязкие, высокомолекулярные смолы для производства различных пленок, кабелей и труб на имеющемся оборудовании. Применение Dynamar FX-5920A позволяет значительно повысить производительность экструдера, улучшить гладкость и качество поверхности изделий. Так же уменьшает и устраняет разрушение экструзионного расплава.

- Viton FreeFlow z210- белый сыпучий порошок, не имеющий запаха. Технологическая добавка препятствует разрушению расплава и способствуют уменьшению давления экструзии, потребляемой мощности, крутящего момента и образования отложений в умеренных условиях

смешивания. Так же имеет отличную термическую стойкость (до 300 градусов по Цельсию), когда другие добавки показывают деградацию.

- Finawax-E- белый порошок или тип бисера, не имеет запаха. Скользящие добавки на основе эрукамида активно применяются в процессе экструзии при изготовлении пленок под давлением. Они служат для снижения коэффициента трения, придают дополнительный блеск поверхности изделий.

- Songnox 1680 PW- Трис (2,4-ди-трет-бутилфенил) фосфит. Кристаллический порошок белого цвета, не имеет запаха. Обеспечивает превосходную текучесть расплава и предохранение цвета во время переработки. Обеспечивает долгосрочную термостойкость - предохраняет физические свойства во время хранения и использования готового изделия.

- Техуглерод является односоставным веществом (>97% углерода) Применяется в качестве наполнителя в производстве шинных и технических резин, пластических масс, в качестве черного пигмента при производстве полимеров, печатных и малярных красок.

3. Технологические режимы работы узла смешения, выбор оптимального режима работы и рецептуры композиций

3.1. Исследование температурных режимов.

Для того, чтобы выполнить цель работы нам необходимо проделать следующее: взять полиэтилен высшего сорта марки 15303-003 и показатель текучести расплава (ПТР)-разброс в пределах партии не больше 6%. Рассмотрим последовательность действий, распределение температуры смешения концентрата кабельных композиций:

По оптимизации температуры смешивания полимерной массы с добавками с целью улучшения гомогенности массы, для получения концентрата кабельных композиций 153-01К и 153-10К, исследовали и проводили испытания по оптимизации температуры на смесителе пластмасс СП-71 поз.1а/4.

Предварительно подбор оптимальной температуры смешения был смоделирован на лабораторном Z-образном смесителе типа «Bemberg». Перед наработкой концентратов, рабочие полости Z-образного смесителя «Bemberg» были «промыты», для исключения попадания перегретого (сшитого) полиэтилена. «Промывку» провели 3 килограммами полиэтилена марки 15303-003. Качество «промывки» определяли по выходу полиэтиленовой массы визуально. Рецепт приготовления смеси полиэтилена с техническим углеродом представлена в таблице 10.

Таблица 10 - Рецепт приготовления смеси

| Вещество | Навеска, граммы | Содержание, ppm |
|--------------------------|-----------------|-----------------|
| Полиэтилен 15303-003 | 292,5 | 975000 |
| Технический углерод N220 | 7,5 | 25000 |

При изготовлении смеси, первоначально в камеру смешения Z-образного смесителя типа «Bemberg» добавили полиэтилен марки 15303-003 массой 0,293 килограмма. Рабочие температуры камеры смешения устанавливались 150, 160, 170, 180, $190 \pm 5^\circ\text{C}$, скорость вращения ротора перемешивающего устройства составила 77 об/мин (номинальная скорость работы смесителя). При достижении расплава полиэтилена, определялась по температуре полимера с использованием температурного датчика установленного внутри камеры, производилась дозировка технического углерода типа N220. Время смешивания полиэтиленовой массы с техническим углеродом составило 6 минут, для каждого температурного диапазона. Время и процесс смешивания контролировались по нагрузке электродвигателя и температуре расплава в рабочей камере смесителя. При этом, на второй и четвертой минутах производилась дегазация, с целью уменьшения давления в рабочей камере смесителя и отвод образовавшихся летучих веществ. По завершению смешивания, полученная масса извлекалась из камеры смесителя для последующего остужения до комнатной температуры. Затем полиэтиленовая масса подверглась процессу измельчения с использованием роторной дробилки типа «Covema».

Полученная полиэтиленовая «дробленка» с помощью пресса «Carver Laboratory Press» подверглась процессу прессования до получения полимерной пленки толщиной 30 мкм. Полимерная пленка подверглась микроскопическому анализу с использованием микроскопа типа «Микромед» (рисунок 4)

Рисунок 4 – Микрофотографии полиэтиленовых пленок из концентрата полученных при разных температурах смешения

Визуальный анализ микрофотографий показывает, что концентрат, полученный при температурах 150 – 170°C , имеет удовлетворительную степень распределения. Концентрат полученный при температурах смешения $180\text{--}190^\circ\text{C}$, имеет хорошую степень распределения.

Подбор оптимальной температуры смешения проводили на смесителе пластмасс поз.1а/4. При изготовлении концентратов, первоначально в бункер №15 добавили полиэтилен марки 15303-003 массой 50 килограмм, одновременно в бункер №15 проводилась дозировка технического углерода типа N220 вместе с добавками в соответствии с регламентом 410-05-2012. Затем подготовленную смесь подавали в камеру смешения смесителя пластмасс поз.1а/4. Рабочая температура камеры смешения была установлена 175, 180, 190 ± 5°C, скорость вращения ротора перемешивающего устройства составила 70 об/мин (номинальная скорость работы смесителя). Время смешивания полиэтилена с техническим углеродом ограничивалось достижением температуры полимерной массы до установленной температуры, наблюдаемой по монитору температур смесителя пластмасс. По завершению смешивания, полученная полимерная масса извлекалась из камеры смесителя и по полимеропроводу опускалась в экструдер для последующей грануляции (рисунок 5). Отмечалось, что при смешении концентрата при температурах 180 – 190°C, переработка полимерной массы в экструдере была облегчена, это наблюдалось по току электродвигателя и скорости переработки. Облегченность переработки позволяет снизить эффект механической деструкции полиэтилена, что снижает риск изготовления композиции не соответствующей требованиям ГОСТ 16336.

Из гранулята полученного при выбранных температурных диапазонах (175, 180, 190°C) отбиралась проба для последующего исследования степени распределения и физико-механических показателей (рисунок 6).

Визуальный осмотр гранул показал, что при температурах смешения 180-190°C, наблюдается равномерное распределение технического углерода и добавок. При температуре 175°C, наблюдаются гранулы отличающиеся по цвету (серые) от большинства гранул.

- Из отобранных проб методом прессования на термическом прессе были изготовлены образцы тип 1 по ГОСТ 11262 для определения физико-

механических свойств полиэтилена в соответствии с ГОСТ 16337. Определение физико-механических свойств проводили на разрывной машине. Результат исследования представлен в таблице 11.

Таблица 11 – Результат изменения физико-механических показателей

| Шифр Показатель | Образец при температуре смешения 175 °С | Образец при температуре смешения 180 °С | Образец при температуре смешения 190 °С |
|---|---|---|---|
| Максимальная прочность при разрыве, МПа, ГОСТ 11262 | 16,1 | 15,8 | 15,9 |
| Относительное удлинение при разрыве, %, ГОСТ 11262 | 18 | 13 | 25 |

Из таблицы 11 видно, что при увеличении температуры смешивания, физико-механические свойства концентрата не изменяются.

3.2. Обсуждение результатов (выводы)

1. Проведенный процесс моделирования, с целью подбора оптимальной температуры смешения на лабораторном смесителе, установил оптимальный диапазон смешения 180-190°С;
2. Проведенный подбор оптимальной температуры смешения на смесителе пластмасс СП-71, также показал наилучшее распределение добавок и технического углерода в диапазоне 180-190°С.
3. Результаты исследований показали следующие, что при увеличении температуры смешивания, физико-механические свойства концентрата не изменяются.

Заключение

Исследованы оптимальные температуры смешивания на смесители с температурами 150–190 (10)°С. Показано, что концентрат, полученный при температурах 150-170°С, имеет удовлетворительную степень распределения. Концентрат, полученный при температурах 180-190°С, имеет хорошую степень распределения. Переработка полимерной массы в экструдере была облегчена, это наблюдалось по току электродвигателя и скорости переработки. Облегченность переработки позволяет снизить эффект механической деструкции полиэтилена. Визуальный осмотр гранул показал, что при температурах смешения 180-190°С, наблюдается равномерное распределение технического углерода и добавок. Видно, что при увеличении температуры смешивания на смесителе не изменились физико-механические свойства концентрата.

Использование оптимальных температур позволит более качественное смешивание различных добавок и полиэтилена на смесителе для получения композиций.